



(19)

(11) Publication number: **57189142**

Generated Document.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(21) Application number: **56074157**(51) Intl. Cl.: **G03G 5/06 G03G 5/04**(22) Application date: **19.05.81**

| | | |
|---------------------------------------|-----------------|---|
| (30) Priority: | | (71) Applicant: RICOH CO LTD |
| (43) Date of application publication: | 20.11.82 | (72) Inventor: HASHIMOTO MITSURU |
| (84) Designated contracting states: | | (74) Representative: |

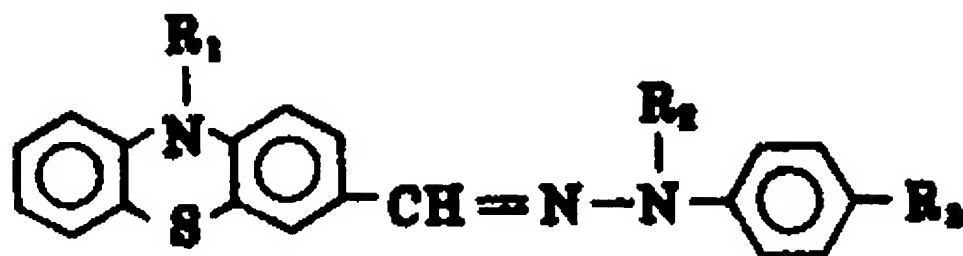
(54)
**ELECTROPHOTOGRAPHIC
RECEPTOR**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a flexible receptor with high sensitivity by adding a hydrazone compound as a charge transferring substance to a photosensitive layer formed on an electrically conductive support.

CONSTITUTION: To a photosensitive layer formed on an electrically conductive support is added a hydrazone compound represented by the formula (where R1 is lower alkyl; R2 is lower alkyl, phenyl, lower alkyl substituted phenyl, lower alkoxy substituted phenyl or benzyl; and R3 is H, lower alkyl or lower alkoxy) as a charge transferring substance. The hydrazone compound acts effectively as the photoconductive substance of the resulting electrophotographic receptor, and it is superior charge transferring substance. This receptor has high sensitivity and other superior advantages such as high flexibility.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio



⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—189142

⑬ Int. Cl.³
G 03 G 5/06
5/04

識別記号
1 0 2
1 1 5

庁内整理番号
6773—2H
6773—2H

⑭ 公開 昭和57年(1982)11月20日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮ 電子写真感光体

6号株式会社リコー内

⑯ 特 願 昭56—74157

⑰ 出 願 人 株式会社リコー

⑱ 出 願 昭56(1981)5月19日

東京都大田区中馬込1丁目3番
6号

⑲ 発 明 者 橋本充

⑳ 代 理 人 弁理士 月村茂 外1名

東京都大田区中馬込1丁目3番

明 細 書

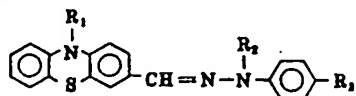
1. 発明の名称

電 子 写 真 感 光 体

2. 特許請求の範囲

1. 導電性支持体上に形成せしめた感光層中に

一般式 (I)



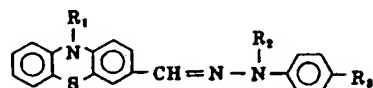
(但し R₁ は低級アルキル基、R₂ は低級アルキル基、フェニル基、低級アルキル置換フェニル基、低級アルコキシ置換フェニル基又はベンジル基、R₃ は低級アルキル基、低級アルコキシ基又は水素を表わす。)

で示されるヒドラゾン化合物を電荷搬送物質として含有せしめたことを特徴とする電子写真感光体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は電子写真感光体に関し、更に詳しく

は導電性支持体上に形成せしめた感光層中に一般式 (I)



(但し R₁ は低級アルキル基、R₂ は低級アルキル基、フェニル基、低級アルキル置換フェニル基、低級アルコキシ置換フェニル基又はベンジル基、R₃ は低級アルキル基、低級アルコキシ基又は水素を表わす。)

で示されるヒドラゾン化合物を電荷搬送物質として含有せしめたことを特徴とする電子写真感光体に関する。

従来、電子写真方式において使用される感光体の光導電性素材として用いられているものに、セレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛などの無機物質がある。ここにいう「電子写真方式」とは、一般に、光導電性の感光体をまず暗所で、例えばコロナ放電によつて帯電せしめ、次いで像露

光し、露光部のみの電荷を選択的に逸散せしめて静電潜像を得、この潜像部をトナーと呼ばれている染料、顔料などの着色材と高分子物質などの結合剤よりなる検電微粒子などを用いた現像手段で可視化して面像を形成するようにした面像形成法の一つである。このような電子写真法において感光体に要求される基本的な特性としては、(1)暗所で適当な電位に帯電できること、(2)暗所において電荷の逸散が少ないこと、(3)光照射によつて速やかに電荷を逸散せしめうることなどがあげられる。従来用いられている前記無機物質は、多くの長所を持つてると同時にさまざまな欠点を有していることは事実である。例えば、現在広く用いられているセレンは前記(1)～(3)の条件は十分に満足するが、製造する条件がむずかしく、製造コストが高くなり、可撓性がなく、ベルト状に加工することがむずかしく、熱や機械的の衝撃に鋭敏なため取扱いに注意を要するなどの欠点もある。硫化カドミウムや酸化亜鉛は、結合剤としての樹脂に分散させ

て感光体として用いられているが、平滑性、硬度、引張り強度、耐摩擦性などの機械的な欠点があるためにそのままでは反復して使用することができない。

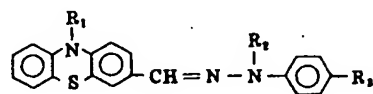
近年、これら無機物質の欠点を排除するためにいろいろの有機物質を用いた電子写真用感光体が提案され、実用に供されているものもある。例えば、ポリ-N-ビニルカルバゾールと2,4,7-トリニトロフルオレン-9-オンとからなる感光体(米国特許第3484237号)、ポリ-N-ビニルカルバゾールをピリリウム塩系色素で増感したもの(特公昭48-25658号)、有機顔料を主成分とする感光体(特開昭47-37543号)、染料と樹脂とからなる共晶體を主成分とする感光体(特開昭47-10735号)などである。これらの感光体は優れた特性を有するものであり、実用的にも価値が高いと思われるものであるが、電子写真法において、感光体に対するいろいろの要求を考慮すると、まだ、これらの要求を十分に満足す


るものが得られていないのが実情である。一方、これら優れた感光体は、目的により又は作製方法により違いはあるが、一般的に言つて優れた光導電性物質を使用することにより優れた特性を示している。












本発明者らは、これらの光導電性物質の研究を行つた結果、上記一般式(I)で表わされるヒドラゾン化合物が、電子写真用感光体の光導電性物質として有効に働き、更にまた電荷搬送物質として優れていることを発見した。すなわち、上記ヒドラゾン化合物は後述するように、いろいろの材料と組合せることによつて、予期しない効果を有する感光体を提供しうることを発見した。本発明はこの発見に基づくものである。

本発明に記載される前記一般式(I)のヒドラゾン化合物は、常法によつて製造することができる。すなわち、必要に応じて、結合剤として、少量の酸(氷酢酸又は無機酸)を添加し、アルコール中で等分子量の3-ホルミルフェノチアジン類とフェニルヒドラジン類を縮合すること

によつて得られる。前記一般式(I)に相当するヒドラゾン化合物を例示すると次の通りである。なおこれらの例から判るように前記一般式(I)の定義において、低級アルキル基の具体例としてはメチル、エチル等が、また低級アルコキシ基の具体例としてはメトキシ、エトキシ等が挙げられる。



| 例 | R ₁ | R ₂ | R ₃ |
|---|------------------|--|--------------------------------|
| 1 | -CH ₃ | -CH ₃ | H |
| 2 | -CH ₃ | -CH ₃ | -CH ₃ |
| 3 | -CH ₃ | -CH ₃ | -C ₂ H ₅ |
| 4 | -CH ₃ | -CH ₃ | -OCH ₃ |
| 5 | -CH ₃ | -C ₂ H ₅ | H |
| 6 | -CH ₃ | -C ₂ H ₅ | -CH ₃ |
| 7 | -CH ₃ | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ |
| 8 | -CH ₃ | -C ₂ H ₅ | -OCH ₃ |
| 9 | -CH ₃ | -CH ₂ -  | H |

| No. | R ₁ | R ₂ | R ₃ |
|-----|--------------------------------|--|--------------------------------|
| 10 | -CH ₃ | -CH ₂ -  | -CH ₃ |
| 11 | -CH ₃ | -CH ₂ -  | -C ₂ H ₅ |
| 12 | -CH ₃ | -CH ₂ -  | -OCH ₃ |
| 13 | -CH ₃ | -  | H |
| 14 | -CH ₃ | -  -CH ₃ | -CH ₃ |
| 15 | -C ₂ H ₅ | -CH ₃ | H |
| 16 | -C ₂ H ₅ | -CH ₃ | -CH ₃ |
| 17 | -C ₂ H ₅ | -CH ₃ | -C ₂ H ₅ |
| 18 | -C ₂ H ₅ | -CH ₃ | -OCH ₃ |
| 19 | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ | H |
| 20 | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ | -CH ₃ |
| 21 | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ |
| 22 | -C ₂ H ₅ | -C ₂ H ₅ | -OCH ₃ |
| 23 | -C ₂ H ₅ | -CH ₂ -  | H |
| 24 | -C ₂ H ₅ | -CH ₂ -  | -CH ₃ |
| 25 | -C ₂ H ₅ | -CH ₂ -  | -C ₂ H ₅ |
| 26 | -C ₂ H ₅ | -CH ₂ -  | -OCH ₃ |
| 27 | -C ₂ H ₅ | -  | H |
| 28 | -C ₂ H ₅ | -  -CH ₃ | -CH ₃ |

目的のためには可視領域に吸収を有する増感染料を添加して増感する必要がある。

第2図の感光体の場合には、ヒドラゾン化合物が、結合剤（又は結合剤と可塑剤）とともに電荷搬送媒体を形成し、一方無機又は有機の顔料のような電荷発生物質が、電荷担体を発生する。この場合、電荷搬送媒体は主として電荷発生物質が発生する電荷担体を受け入れ、これを搬送する能力を持っている。ここで電荷発生物質とヒドラゾン化合物が、たがいに、主として可視領域において吸収波長領域が重ならないというのが基本的条件である。これは、電荷発生物質に電荷担体を効率よく発生させるためには電荷発生物質表面まで、光を透過させる必要があるからである。本発明記載のヒドラゾン化合物は可視領域にほとんど吸収がなく、一般に可視領域の光線を吸収し、電荷担体を発生する電荷発生物質と組合わせた場合、特に有効に電荷搬送物質として働くのがその特長である。

第3図の感光体では電荷搬送層4を透過した

本発明の感光体は以上のようなヒドラゾン化合物を含有するものであるが、これらヒドラゾン化合物の応用の仕方によつて、第1図～第3図に示したようにして用いることができる。第1図の感光体は導電性支持体1の上にヒドラゾン化合物、増感染料および結合剤（樹脂）よりなる感光層2を設けたものである。第2図の感光体は導電性支持体1の上に電荷発生物質3を、ヒドラゾン化合物と結合剤からなる電荷搬送媒体4の中に分散せしめた感光層2を設けたものである。また第3図の感光体は導電性支持体1の上に電荷発生物質3を主体とする電荷発生層5と、ヒドラゾン化合物を含む電荷搬送層4からなる感光層2を設けたものである。

第1図の感光体において、ヒドラゾン化合物は光導電性物質として作用し、光減衰に必要な電荷担体の生成および移動はヒドラゾン化合物を介して行なわれる。しかしながらヒドラゾン化合物は光の可視領域においてはほとんど吸収を有していないので、可視光で画像を形成する

光が、電荷発生層5に到達し、その領域で電荷担体の発生が起り、一方、電荷搬送層は電荷担体の注入を受け、その搬送を行なうもので、光減衰に必要な電荷担体の発生は、電荷発生物質で行なわれ、また電荷担体の搬送は、電荷搬送媒体（主として本発明のヒドラゾン化合物が働く）で行なわれるという機構は第2図に示した感光体の場合と同様である。ここでも、ヒドラゾン化合物は電荷搬送物質として働く。

第1図の感光体を作製するには、結合剤を溶かした溶液にヒドラゾン化合物を溶解し、さらに必要に応じて、増感染料を加えた液を、導電性支持体上に塗布、乾燥する。第2図の感光体を作製するにはヒドラゾン化合物と結合剤を溶解した溶液に電荷発生物質の微粒子を分散せしめ、これを導電性支持体上に塗布、乾燥する。また第3図の感光体は、導電性支持体上に、電荷発生物質を真空蒸着するか、あるいは、電荷発生物質の微粒子を、必要に応じて結合剤を溶解した適当な溶媒中に分散し、更に必要があれば

ば、例えばバフ研磨などの方法によつて表面仕上げをするか、膜厚を調整した後、その上にヒドラゾン化合物および結合剤を含む溶液を塗布乾燥して得られる。塗布は通常の手段、例えばドクターブレード、ワイヤーバーなどを用いて行なう。

感光層の厚さは第1図および第2図のものでは3〜50 μ 、好ましくは5〜20 μ である。また第3図のものでは、電荷発生層の厚さは、5 μ 以下、好ましくは2 μ 以下であり、電荷搬送層の厚さは8〜50 μ 、好ましくは5〜20 μ である。また第1図の感光体において、感光層中のヒドラゾン化合物の割合は、感光層に対して30〜70重量%、好ましくは約50重量%である。また、可視領域に感光性を与えるために用いられる増感染料は、感光層に対して0.1〜5重量%、好ましくは0.5〜3重量%である。第2図の感光体において、感光層中のヒドラゾン化合物の割合は10〜95重量%、好ましくは80〜90重量%であり、また電荷発

生物質の割合は0.1〜50重量%、好ましくは1〜20重量%である。第3図の感光体における電荷搬送層中のヒドラゾン化合物の割合は、第2図の感光体の感光層の場合と同様に10〜95重量%、好ましくは30〜90重量%である。なお、第1〜3図のいずれの感光体の作製においても、結合剤とともに可塑剤を用いることができる。

本発明の感光体において、導電性支持体としては、アルミニウムなどの金属板又は金属箔、アルミニウムなどの金属を蒸着したプラスチックフィルム、あるいは、導電処理を施した紙などが用いられる。結合剤としては、ポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリケトン、ポリカーボネートなどの縮合樹脂や、ポリビニルケトン、ポリスチレン、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリアクリルアミドのようなビニル重合体などが用いられるが、絶縁性でかつ接着性のある樹脂はすべて使用できる。可塑剤としてはハロゲン化パラフィン、ポ

リ塩化ビフェニル、ジメチルナフタリン、ジブチルフタレートなどが用いられる。また第1図の感光体に用いられる増感染料としては、ブリリアントグリーン、ピクトリアブルー-B、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アシッドバイオレット6Bのようなトリアリールメタン染料、ローダミンB、ローダミン6G、ローダミンGエキストラ、エオシンB、エリトロシン、ローズベンガル、フルオレセインのようなキサンテン染料、メチレンブルーのようなチアジン染料、シアニンのようなシアニン染料、2,6-ジフェニル-4-(N,N-ジメチルアミノフェニル)チアピリリウムパークロレート、ベンゾピリリウム塩(特公昭48-25658号記載)などのピリリウム染料などが挙げられる。

第2図および第3図に示した感光体に用いられる電荷発生物質は、例えばセレン、セレンテルル、硫化カドミウム、硫化カドミウム-セレンなどの無機顔料、有機顔料としては例えばシーアイピグメントブルー25(カラーインデ

ックスC I 2 1 1 8 0)、シーアイピグメントレツド41(C I 2 1 2 0 0)、シーアイツドレツド52(C I 4 5 1 0 0)、シーアイベーシツクレツド3(C I 4 5 2 1 0)、カルバゾール骨核を有するアゾ顔料(特開昭53-95033号)、スチリルスチルベン骨核を有するアゾ顔料(特開昭53-133445号)、トリフェニルアミン骨核を有するアゾ顔料(特開昭53-132347号)、ジベンゾチオフエン骨核を有するアゾ顔料(特開昭54-21728号)、オキサジアゾール骨核を有するアゾ顔料(特開昭54-12742号)、フルオレノン骨核を有するアゾ顔料(特開昭54-22834号)、ビススチルベン骨核を有するアゾ顔料(特開昭54-17733号)、ジスチリルオキサジアゾール骨核を有するアゾ顔料(特開昭54-2129号)、ジスチリルカルバゾール骨核を有するアゾ顔料(特開昭54-14967号)などのアゾ顔料、例えばシーアイピグメントブルー16(C I 7 4 1 0 0)などのフタロ

シアニン系顔料、例えばシーアイバツトブラウン 5 (C I 7 3 4 1 0)、シーアイバツトダイ (C I 7 3 0 8 0) などのインジゴ系顔料、アルゴスカーレット B (バイエル社製) インダンスレンスカーレット R (バイエル社製) などのベリレン系顔料などである。

なお、以上のようにして得られる感光体には、導電性支持体と感光層の間に、必要に応じて接層層又はバリヤ層を設けることができる。これらの層に用いられる材料としては、ポリアミド、ニトロセルロース、酸化アルミニウムなどであり、また膜厚は 1μ 以下が好ましい。

本発明の感光体を用いて複写を行なうには、感光面に帯電、露光を施した後、現像を行ない、必要によつて、紙などへ転写を行なう。本発明の感光体は感度が高く、また可撓性に富むなどの優れた利点を有する。

以下に実施例を示す。下記実施例において部はすべて重量部を示す。

実施例 1

特開昭57-189142(5)

電荷発生物質としてダイアンブルー (シーアイビグメントブルー 25、C I 2 1 1 8 0) 7.6 部、ポリエステル樹脂 (パイロン 200、(株) 東洋紡績製) の 2% テトラヒドロフラン溶液 12.6 部およびテトラヒドロフラン 37.0 部をボールミル中で粉砕混合し、得られた分散液をアルミニウム蒸着したポリエステルベースよりなる導電性支持体のアルミニウム面上にドクターブレードを用いて塗布し、自然乾燥して厚さ約 1μ の電荷発生層を形成した。

一方、電荷搬送物質として No. 9 のヒドラゾン化合物 2 部、ポリカーボネート樹脂 (パンライト K 1300、(株) 帝人製) 2 部およびテトラヒドロフラン 1.6 部を混合溶解して溶液とした後、これを前記電荷発生層上にドクターブレードを用いて塗布し、 80°C で 2 分間、ついで 100°C で 5 分間乾燥して厚さ約 20μ の電荷搬送層を形成せしめて感光体 No. 1 を作成した。

実施例 2 ~ 13

表 - 1 に示す電荷発生物質および電荷搬送物質を用いた他は実施例 1 と全く同様にして感光体 No. 2 ~ 13 を作成した。

(以下余白)

表 1

| 感光体系 | 電荷発生物質 | 電荷搬送物質 (ヒドラゾン化合物系) |
|------|--------------------|-----------------------|
| 2 | | 表 1 |
| 3 | | 表 9 |
| 4 | | 表 12 |
| 5 | | 表 13 |
| 6 | | 表 9 |
| 7 | β 型 銅フタロシアニン | 表 12 |

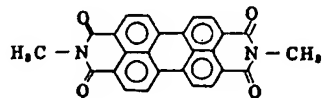
| 感光体系 | 電荷発生物質 | 電荷搬送物質 (ヒドラゾン化合物系) |
|------|--------------------|-----------------------|
| 8 | | 表 16 |
| 9 | | 表 21 |
| 10 | | 表 24 |
| 11 | | 表 25 |
| 12 | | 表 26 |
| 13 | β 型・銅フタロシアニン | 表 27 |

実施例 14

厚さ約 300 μ のアルミニウム板上に、セレンを厚さ 1 μ に真空蒸着して電荷発生層を形成せしめた。次いで底 13 のヒドラゾン化合物 2 部、ポリエステル樹脂（デュボン社製ポリエステルアディシブ 49000）3 部およびテトラヒドロフラン 45 部を混合、溶解して電荷搬送層形成液をつくり、これを上記の電荷発生層（セレン蒸着層）上にドクターブレードを用いて塗布し、自然乾燥した後、減圧下で乾燥して厚さ約 10 μ の電荷搬送層を形成せしめて、本発明の感光体底 14 を得た。

実施例 15

実施例 14 で用いたセレンの代りにペリレン系顔料



をアルミニウム板上に厚さ約 0.3 μ に真空蒸着して電荷発生層を形成せしめた。次いで電荷搬

送物質として底 9 のヒドラゾンをを用いた以外は、実施例 14 の場合と同様にして感光体底 15 を作製した。

実施例 16

ダイアンプル（実施例 1 で用いたものと同じ）1 部にテトラヒドロフラン 158 部を加えた混合物をボールミル中で粉砕、混合した後、これに底 9 のヒドラゾン 12 部、ポリエステル樹脂（デュボン社製ポリエステルアディシブ 49000）18 部を加えて、さらに混合して得た感光層形成液を、アルミニウム蒸着ポリエステルフィルム上にドクターブレードを用いて塗布し、100℃で30分間乾燥して厚さ約 16 μ の感光層を形成せしめて、本発明の感光体底 16 を作成した。

実施例 17～22

電荷発生物質および電荷搬送物質として夫々表-2に示すものを用いた他は実施例 16 と全く同様にして感光体底 17～22 を作成した。

表 - 2

| 感光体底 | 電 荷 発 生 物 質 | 電 荷 搬 送 物 質 (ヒドラゾン化合物底) |
|------|-------------|----------------------------|
| 17 | | 底 9 |
| 18 | | 底 13 |
| 19 | | 底 25 |
| 20 | | 底 21 |
| 21 | | 底 27 |
| 22 | | 底 26 |

以上のようにして得られた感光体底1~22について市販の静電複写紙試験装置(K.K.川口電機製作所製SP428型)を用いて-6kV又は+6kVのコロナ放電を20秒間行なつて帯電せしめた後、20秒間暗所に放置し、その時の表面電位 V_{po} (ボルト)を測定し、ついでタングステンランプ光を、感光体表面の照度が20ルクスになるよう照射してその表面電位が V_{po} の $\frac{1}{2}$ になる迄の時間(秒)を求め、露光量 $E\frac{1}{2}$ (ルクス・秒)を算出した。その結果を表-3に示す。

また以上の各感光体を市販の電子写真複写機を用いて帯電せしめた後、原図を介して光照射を行なつて静電潜像を形成せしめ、乾式現像剤を用いて現像し、得られた画像を普通紙上に静電転写し、定着したところ、鮮明な転写画像を得た。現像剤として湿式現像剤を用いた場合も同様に鮮明な転写画像を得た。

表 - 3

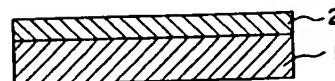
| 感光体底 | V_{po} (ボルト) | $E\frac{1}{2}$ (ルクス・秒) |
|------|----------------|------------------------|
| 1 | +809 | 5.8 |
| 2 | -698 | 5.9 |
| 3 | -983 | 1.5 |
| 4 | -753 | 4.3 |
| 5 | -428 | 0.8 |
| 6 | -1021 | 6.0 |
| 7 | -682 | 4.4 |
| 8 | -731 | 3.9 |
| 9 | -855 | 2.0 |
| 10 | -851 | 4.1 |
| 11 | -583 | 1.3 |
| 12 | -990 | 5.1 |
| 13 | -599 | 5.5 |
| 14 | -1150 | 3.3 |
| 15 | -1253 | 7.5 |
| 16 | +1150 | 9.5 |
| 17 | +1000 | 8.1 |
| 18 | +953 | 5.1 |
| 19 | +1281 | 8.9 |
| 20 | +891 | 2.1 |
| 21 | +1310 | 6.9 |
| 22 | +1103 | 8.8 |

4 図面の簡単な説明

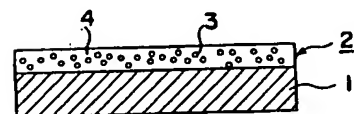
第1図~第3図は本発明にかかわる電子写真感光体の厚さ方向に拡大した断面図である。

1…導電性支持体、2,2',2''…感光層、3…電荷発生物質、4…電荷搬送媒体又は電荷搬送層、5…電荷発生層。

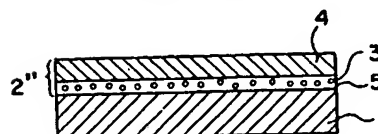
第1図



第2図



第3図



特許出願人 株式会社 リ コ -
代理人 弁理士 月 村



代表者 1名